

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平7-508547

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成7年(1995)9月21日

| (51) Int.Cl. <sup>6</sup>        | 識別記号 | 庁内整理番号  | F I |
|----------------------------------|------|---------|-----|
| C 1 0 M 105/18                   |      | 9450-4H |     |
| C 0 7 D 319/06                   |      | 9454-4C |     |
| C 1 0 M 105/20                   |      | 9450-4H |     |
| 105/26                           |      | 9450-4H |     |
| 105/68                           |      | 9450-4H |     |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 9 頁) 最終頁に続く |      |         |     |

(21) 出願番号 特願平6-502241  
 (86) (22) 出願日 平成5年(1993)5月19日  
 (85) 翻訳文提出日 平成6年(1994)12月26日  
 (86) 国際出願番号 P C T / S E 9 3 / 0 0 4 4 6  
 (87) 国際公開番号 W O 9 4 / 0 0 5 3 9  
 (87) 国際公開日 平成6年(1994)1月6日  
 (31) 優先権主張番号 9 2 0 1 9 7 8 - 5  
 (32) 優先日 1992年6月26日  
 (33) 優先権主張国 スウェーデン (S E)

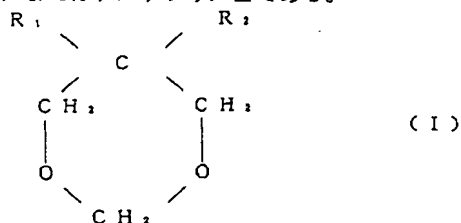
(71) 出願人 ベルストルブ アーペー  
 スエーデン国 エス-284 80 ベルスト  
 ルブ (番地なし)  
 (72) 発明者 セレンセン, チェント  
 スエーデン国 エス-284 35 ベルスト  
 ルブ リヨンペーゲン 4  
 (72) 発明者 ガルプバル, ラッス-ウルフ  
 スエーデン国 エス-252 23 ヘルシン  
 グボリセドラ・チュールコガータン 20-  
 22  
 (74) 代理人 弁理士 田中 浩 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 潤滑剤および離型剤における1, 3-ジオキサンの使用

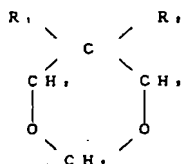
## (57) 【要約】

本発明は、潤滑剤および離型剤において、1, 3-ジオキサン化合物、特に1, 3-ジオキサンアルコールおよびその誘導体に基づく成分の使用に関するものである。また、本発明は、1, 3-ジオキサンに基づく、あるいは含有する潤滑剤および離型剤に関するものである。この成分は、一般式 (I) からなり、式中、 $R_1$  あるいは  $R_2$  は夫々独立して、水素、水酸基、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、シクロアルキル基、置換シクロアルキル基、シクロアルケニル基、置換シクロアルケニル基、アリール基、置換アリール基、アラールキル基、アルカリル基、アラールケニル基、および/またはアルケナリル基である。



## 請求の範囲

1. 潤滑剤および腐蝕剤において1成分として下記的一般式からなる1, 3-ジオキサン化合物の使用



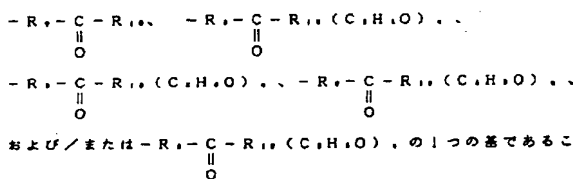
上記の式において、 $R_1$  は  $-H$ 、 $-OH$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $-CH_2OR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(R_4)$ 、 $(R_4)_2R_3$ 、あるいは  $-CH_2OR_3$ 、であり、そして  
 $R_2$  は  $-H$ 、 $-OH$ 、 $-OR_3$ 、 $-O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2OR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-CH_2O(C_2H_5O)_nR_3$ 、 $-O(R_4)$ 、 $(R_4)_2R_3$ 、 $-CH_2O(R_4)$ 、 $(R_4)_2R_3$ 、 $-OR_3$ 、あるいは  $-CH_2OR_3$ 、であり、また上記において  
 $R_3$  および/または  $R_4$  は下記のグループの何れかからそれぞれ独立して選ばれる

- (i) 水素
- (ii) アルキル基

ブチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニルおよび/またはドデセニルで置換したものであることを特徴とする請求項1に記載の使用。

3.  $R_1$  および/または  $R_2$  が1~6個のカルボキシル基、1~24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のカルボン酸から誘導したグループ(ii) から(xii)の何れかから夫々独立して選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

4.  $R_1$  および/または  $R_2$  が夫々独立して式



とを特徴とする請求項1または2に記載の使用

上式において、 $R_3$  は2~6個のカルボキシル基および4~10個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のカルボン酸から誘導したグループ(ii) から(xii)の何れかから選ばれ、

また、 $R_4$  は水酸基あるいは1~8個の水酸基と1~24個の炭素原子からなる1つまたはそれ以上のアルコールから誘導されるグループ(ii) から(xii)の何れかから選ばれる。

また、上式において、 $n$ の平均値は1~60、好ましくは1~20である。

5.  $R_1$  および/または  $R_2$  が、1~24個の炭素原子を有する一官能性カルボン酸のグリシジルエステルの1つまたはそれ以上から誘導

(iii) 置換したアルキル基

(iv) アルケニル基

(v) 置換したアルケニル基

(vi) シクロアルキル基

(vii) 置換したシクロアルキル基

(viii) シクロアルケニル基

(ix) 置換したシクロアルケニル基

(x) アリール基

(xi) 置換したアリール基

(xii) アラルキル基、アルカリル基、アラルケニル基、および/またはアルケナリル基、

そして、上記において  $R_1$  および  $R_2$  は、式  $C_nH_yO$  で表される2つの異なる置換基であって、

式中、 $x$  は2、3、4あるいは8であり、 $y$  は4、6あるいは8である。

また、 $R_3$  は、一般式  $-C(=O)NH-R_5$  で定義され、この式において、置換基  $R_5$  は上記グループ(ii) から(xii)の何れかから選ばれ、また、上記において、 $n$ の平均値は、1~60、好ましくは1~20であり、 $m$ の平均値は1~59、好ましくは1~19、 $p$ の平均値は1~59、好ましくは1~19、そして平均値  $m$  と  $p$  の合計は2~80、好ましくは2~20である。

2. 1, 3-ジオキサン環における1つあるいはそれ以上の炭素原子が、メチル、エチル、ブチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプテニル、オクテニル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エセンニル、

されるアルキル基をその中に有しているグループ(xii) から夫々独立して選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

6.  $R_1$  および/または  $R_2$  が、1~24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のα-エポキシ基から誘導したグループ(ii) から(xii)の何れかから夫々独立して選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

7.  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$  および/または  $R_4$  が1~3個のカルボキシル基、1~4個のヒドロキシル基そして2~24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のヒドロキシカルボン酸から誘導されるグループ(ii) から(xii)の何れかから夫々独立して選ばれることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

8.  $R_1$  および/または  $R_2$  が、夫々独立してアビエチン酸、酢酸、ペヘン酸、安息香酸、ローレル安息香酸、酪酸、ヒマシ油脂肪酸、親水ヒマシ油脂肪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、クロトン酸、2-エチルヘキサン酸、蠟酸、落花生油脂肪酸、ヘプタン酸、ラウリン酸、リカン酸、リノール酸、リノレン酸、モンタン酸、ミリスチン酸、ノナン酸、イソノナン酸、オレイン酸、パルミチン酸、プロピオン酸、リシノール酸、大豆脂肪酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、トール油脂肪酸、牛脂肪酸、古草酸、アジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸あるいはその無水物、フタル酸あるいはその無水物、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸あるいはその無水物、ヘキサヒドロフタル酸あるいはその無水物、セバシン酸、コハク酸あるいはその無水物、クエン酸、トリメリット酸あるいはその無水物、ピロメリット酸あるいはその二無水物および/またはこれらの酸の2種あるいはそれ以上の混合

物から誘導した1つの基であることを特徴とする請求項3に記載の使用。

9. R<sub>1</sub>が4〜48個、好ましくは8〜24個の炭素原子を有するものに限定されることを特徴とする請求項1または2に記載の使用。

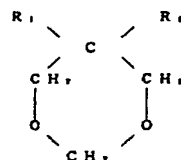
10. R<sub>1</sub>がアジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸あるいはその無水物、フタル酸あるいはその無水物、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸あるいはその無水物、ヘキサヒドロフタル酸あるいはその無水物、セバシン酸、コハク酸あるいはその無水物、クエン酸、トリメリット酸あるいはその無水物、ピロメリット酸あるいはその二無水物および/またはこれらの酸の2種あるいはそれ以上の混合物から誘導した基であることを特徴とする請求項4に記載の使用。

11. R<sub>1</sub>がメタノール、エタノール、ブタノール、イソブタノール、プロパノール、イソプロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、エトキシエタノール、セチルアルコール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテル、1,3-ジオキサン-5-オール、シクロヘキサジメタノール、5-エチル-1,3-ジオキサン-5-メタノール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、トリメチルペンタンジオール、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、グリセロールモノ

アリルエーテル、1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールおよび/またはこれらのアルコールの2種あるいはそれ以上の混合物から誘導した1つの基であることを特徴とする請求項4に記載の使用。

12. 未反応カルボキシル基が少なくとも1つの塩基性化合物、好ましくはアンモニアあるいはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノメチルプロパノール、トリエチルアミン、アミノメチルプロパノールおよび/またはモルフォリンのようなアミンで中和されることを特徴とする請求項1,2,3,5,7あるいは8に記載の使用。

13. 一般式



の少なくとも1つの1,3-ジオキサン化合物からなる成分を少なくとも1つ含有する溶解剤および離型剤

式において、R<sub>1</sub>は-H、-OH、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、

-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)、R<sub>1</sub>、

あるいは-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>であり、そして

R<sub>1</sub>は-H、-OH、-OR<sub>1</sub>、-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>、

-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、

-O(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)、R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(R<sub>1</sub>)(R<sub>2</sub>)、R<sub>1</sub>、

-OR<sub>1</sub>あるいは-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>であり、また上記において

R<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>は下記のグループの何れかからそれぞれ独立して選ばれる

(i) 水素

(ii) アルキル基

(iii) 置換したアルキル基

(iv) アルケニル基

(v) 置換したアルケニル基

(vi) シクロアルキル基

(vii) 置換したシクロアルキル基

(viii) シクロアルケニル基

(ix) 置換したシクロアルケニル基

(x) アリール基

(xi) 置換したアリール基

(xii) アラルキル基、アルカリル基、アラケニル基、および/またはアルケナリル基、

そして、上記においてR<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は、式 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Oで表される

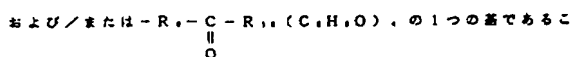
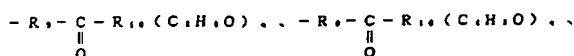
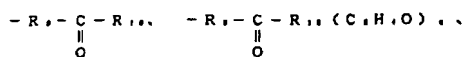
2つの異なる置換基であって、

式中、xは2,3,4あるいは5であり、yは4,6あるいは8であり、

また、R<sub>1</sub>は、一般式  $\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-NH-R_1 \end{array}$  で定義され、式において置換基R<sub>1</sub>は上記グループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれ、また、上記において、nの平均値は、1〜80、好ましくは1〜20であり、mの平均値は1〜59、好ましくは1〜19、pの平均値は1〜59、好ましくは1〜19、そして平均値nとpの合計は2〜80、好ましくは2〜20である。

14. 1,3-ジオキサン環における1つあるいはそれ以上の炭素原子成分が、メチル、エチル、ブチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エセニル、ブテニル、プロベニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニルおよび/またはドデセニルで置換したものであることを特徴とする請求項13に記載の溶解剤および離型剤。

15. R<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>が独立して式



とを特徴とする請求項13または14に記載の溶解剤および離型剤、

上式において、R<sub>1</sub>は2～6個のカルボキシル基および4～10個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のカルボン酸から誘導したグループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれ、

また、R<sub>2</sub>は水酸基あるいは1～8の水酸基と1～24の炭素原子からなる1つまたはそれ以上のアルコールから誘導されるグループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれる。

また、上式において、qの平均値は1～60、好ましくは1～20である。

#### 潤滑剤および離型剤における1, 3-ジオキサンの使用

本発明は潤滑剤および離型剤において、1, 3-ジオキサン化合物、特に1, 3-ジオキサナルコールおよびその誘導体を基材とした成分の使用に関するものである。また、本発明は上記のような1, 3-ジオキサン化合物を基材とする、あるいは含有する潤滑剤および離型剤に関するものである。

潤滑剤および離型剤は通常コンクリート注型における同じように金型切断、ねじ立て、ねじ切り、リマ仕上げ等において使用されている。そして、さらにしばしばその応用分野は家庭用品や冷蔵庫、空調機、噴射や通常の燃焼エンジンの機械装置や水圧油剤およびその類似物に及んでいる。

上記で例示した応用分野では、しばしば鉱油と極圧添加剤(Extreme Pressure-additives)のような1種あるいはそれ以上の特性を調整する添加剤を基材としたあるいは含有する潤滑剤や離型剤を必要としている。極圧添加剤は主としてパラフィンタイプの塩素、硫黄および/または燐塩素系化合物に基づくものである。

鉱油を含有している生成物は、作業場の内外で油汚染した空気が浮遊して油霧(oil mist)となったり、装置に油の膜(oil coated)をつけるものになる。

その上、鉱油と例えば極圧添加剤は、皮膚刺激、運毒および/またはアレルギー反応を引き起こすことが知られている。殆どの鉱油は、

例えばベンゾピレンタイプの芳香族炭化水素を含んでおり、その化合物は高い作業温度で発癌性の芳香族炭化水素を形成する可能性が高いので、発癌性作用を排除することはできない。

また、塩素、硫黄および/または燐塩素系化合物と同じように、鉱油は土壌や水中で塩素、硫黄および/または燐のような望ましくない化合物が徐々に蓄積するので、不都合な生態的作用を引き起こす。

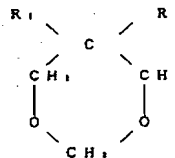
さらに、鉱油は生分解性を有しないか、あるいは非常に低い程度の生分解性しか有していないが、本発明になる成分は、それ自体が生分解性をもち、そして生分解性物質をベースにしている。

鉱油は、それ自体は潤滑力や離型力に限界があるので、多くの添加剤を混合しなければならない。特性を調整する添加剤のほかに、例えば乳化剤や殺生剤のような化合物からなる水性エマルジョン型の鉱油や合成潤滑剤を含有しなければならないが、それらの化合物は皮膚および/または呼吸器官を刺激するものである。

本発明によれば、鉱油および/または特性を調整する添加剤を1, 3-ジオキサン化合物および/またはその誘導体をベースとする成分で置き換えるだけで、上述の不都合な諸問題を解決することができる。

さらに、潤滑剤および離型剤に添加剤として上記の成分を使用することでその潤滑特性を改良することができる。その添加は従来の組成物を何ら変更することなく行うことができる。適切な添加基準は、活性物質を計算に含めて0. 1～20重量%、好ましくは0. 5～10重量%である。

この成分は一般式



で表されるものであり、式中R<sub>1</sub>は-H、-OH、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(R<sub>2</sub>)(R<sub>2</sub>)(R<sub>2</sub>), R<sub>1</sub>あるいは-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>であり、R<sub>2</sub>は-H、-OH、-OR<sub>1</sub>、-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(R<sub>2</sub>)(R<sub>2</sub>), R<sub>1</sub>、-CH<sub>2</sub>O(R<sub>2</sub>)(R<sub>2</sub>), R<sub>1</sub>、-OR<sub>1</sub>あるいは-CH<sub>2</sub>OR<sub>1</sub>である。

R<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>は下記のグループの何れかからそれぞれ独立して選ばれる。

- (i) 水素
- (ii) アルキル基
- (iii) 置換したアルキル基
- (iv) アルケニル基
- (v) 置換したアルケニル基
- (vi) シクロアルキル基

(vi) 置換したシクロアルキル基

(vii) シクロアルケニル基

(ix) 置換したシクロアルケニル基

(x) アリール基

(xi) 置換したアリール基

(xii) アラルキル基、アルカリル基、アラルケニル基、および/またはアルケナリル基。

R、およびR'は、式  $C_nH_mO_p$  で表される2つの異なる置換体であって、

式において、xは2、3、4あるいは8であり、yは4、8あるいは8である。

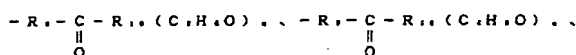
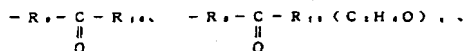
R<sub>1</sub>は、一般式  $-C(=O)-NH-R_1$  で定義され、式において置換基R<sub>1</sub>は上記グループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれる。

nの平均値は、1~80、好ましくは1~20であり、mの平均値およびpの平均値は1~50、好ましくは1~19、そして平均値nとpの合計は2~60、好ましくは2~20である。

本発明の一具体例によれば、R<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>は水酸基である。本発明のそのような一具体例において、用いた成分は1、3-ジオキサン-5-オール、5-エチル-1、3-ジオキサン-5-メタノール、1、3-ジオキサン-5、5-ジメタノールのような1、3-ジオキサナルコールおよび/またはその例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドおよび/またはステレンオキサイドとの付加物である。

なおさらに、1、3-ジオキサン環における1つあるいはそれ以上

たグループ(ii)から(xii)の何れかから夫々独立して選ばれる。

R<sub>1</sub>が一般式  $-C(=O)-NH-R_1$  で定義される具体例では、本発明にかかる成分は、例えば先に示したような1、3-ジオキサナルコールと一般式  $O=C=N-R_1$  を有する少なくとも1つのイソシアナートとから誘導した反応生成物および/またはその誘導体からなるものである。これらの具体例において、R<sub>1</sub>は好ましくは4~48個、最も好ましくは8~24個の炭素原子を有するものに限定される。なおさらに別の具体例では、R<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>は夫々独立して式および/または  $-R_1-C(=O)-R_2, (C_2H_5O),$  の1つの基からなる

っている。

上記の各式において、qの平均値は1~50、このましくは1~20であり、R<sub>1</sub>は好ましくはアジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸あるいはその無水物、フタル酸あるいはその無水物、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸あるいはその無水物、ヘキサヒドロフタル酸あるいはその無水物、セバシン酸、コハク酸あるいはその無水物、クエン酸、トリメリット酸あるいはその無水物、ピロメリット酸あるいはその二無水物および/またはこれらの酸あるいはその二無水物および/またはそれらの混合物のような2~6個のカルボキシル基および4~10個

の炭素原子は、メチル、エチル、ブチル、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、エセニル、ブタニル、プロベニル、ペンテニル、ヘキセニル、ヘプテニル、オクチニル、ノネニル、デセニル、ウンデセニルおよび/またはドデセニルで置換したものとすることができる。

上記具体例における成分は、100%生成物としてあるいは希釈した形で用いられ、また単独の成分としてあるいは増滑剤、増粘剤に添加剤として使用される。この成分は添加剤として全配合から計算して1~80重量%、好ましくは40~80重量%含有することができる。

さらに具体的に述べると、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は好ましくはアビエチン酸、酢酸、ペヘン酸、安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、酪酸、ヒマシ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、カプリン酸、カプロン酸、カプリル酸、ヤシ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、クロトン酸、2-エチルヘキサノ酸、鯨酸、落花生油脂肪酸、ヘプタン酸、ラウリン酸、リカン酸、リノール酸、リノレン酸、モンタン酸、ミリスチン酸、ノナン酸、イソノナン酸、オレイン酸、パルミチン酸、プロピオン酸、リシノール酸、大豆脂肪酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、トール油脂肪酸、牛脂脂肪酸、吉草酸、アジピン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸あるいはその無水物、フタル酸あるいはその無水物、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸あるいはその無水物、ヘキサヒドロフタル酸あるいはその無水物、セバシン酸、コハク酸あるいはその無水物、クエン酸、トリメリット酸あるいはその無水物、ピロメリット酸あるいはその二無水物および/またはこれらの酸あるいはその無水物の2種あるいはそれ以上の混合物のような1~8個のカルボキシル基と1~24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のカルボン酸から誘導した炭素原子を有する1つまたはそれ以上のカルボン酸から誘導したグループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれ、そしてR<sub>1</sub>は、水酸基あるいはメタノール、エタノール、ブタノール、イソブタノール、プロパノール、イソプロパノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、エトキシエタノール、セチルアルコール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、グリセロールジアリルエーテル、1、3-ジオキサン-5-オール、シクロヘキサノ-ジメタノール、5-エチル-1、3-ジオキサン-5-メタノール、1、3-ブタンジオール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサノジオール、ペンタジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキシレングリコール、2-メチル-1、3-プロパンジオール、2-メチル-2-エチル-1、3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1、3-プロパンジオール、トリメチルペンタジオール、トリメチロールプロパンモノアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル、1、3-ジオキサン-5、5-ジメタノール、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールモノアリルエーテル、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトールおよび/またはこれらのアルコールの2種あるいはそれ以上の混合物のような1~8個の水酸基と1~24個の炭素原子からなる1つまたはそれ以上のアルコールから誘導されるグループ(ii)から(xii)の何れかから選ばれる。別の具体例において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>および/またはR<sub>4</sub>は好ま

しくはジメチロールプロピオン酸やヒドロキシビバル酸のような1〜3個のカルボキシル基、1〜4個のヒドロキシル基そして2〜24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のヒドロキシカルボン酸から誘導されるグループ(ii)から(xii)の何れかから独立して選ばれる。またR<sub>1</sub>および/またはR<sub>2</sub>は、1〜24個の炭素原子を有する一官能性カルボン酸のグリシジルエステルの1つまたはそれ以上から誘導したアルキル基をその中に有しているグループ(xii)から選ぶことができ、あるいは5〜24個の炭素原子を有する1つまたはそれ以上のローエキシ基から誘導したグループ(ii)から(xii)の何れかから独立して選ばれる。

1つあるいはそれ以上の米反応カルボキシル基を持っている成分の具体例において、これらのカルボキシル基は水溶性とするために、アンモニア、アミン、水酸化物等のような適当な塩基性化合物で中和される。アンモニアあるいはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノメチルプロパノール、アミノメチルプロパノール、トリエチルアミンおよび/またはモルフォリンのようなアミンは好適な中和剤である。

本発明によって得られる利点は、作業条件の改良を含み、その作業条件は、鉱油および/または添加剤の置き換えで改良され、それによってこれらの化合物による皮膚の刺激、アレルギーおよび/または湿疹を生ずる性質を排除あるいは減少させることができる。さらに、油膜や油膜によって引き起こされる問題は、請求の範囲に記載の範囲内の方法で、通常使用されている鉱油に比べてその揮発性が減じるように、置換基R<sub>1</sub>〜R<sub>10</sub>を選ぶことによって回避あるいは減少させるこ

実施例4〜6：実施例2および3で調製したエステルを含む潤滑剤、切削油剤の評価。

実施例7および8：実施例1および2で得た生成物の潤滑力の評価。

実施例9：コンクリート注型における離型剤の評価。

離型剤は実施例1および3で得た生成物をベースとしたもので、市販の離型剤と比較した。

本発明は開示した具体例に制限されるものではない。本発明にかかる成分は、その特性と同じく特定の要求に適合するように置換基R<sub>1</sub>〜R<sub>10</sub>を選択することによって請求の範囲に記載の範囲内で変えることができる。

#### 実施例1

トリメチロールプロパン3.0モル、パラホルムアルデヒド(94%)3.5モルおよびパラトルエンスルホン酸0.40gを、真空送入口、攪拌機、水トラップ(ディーン・スターク、Dean-Stark)を備えた冷却管を装備した4つ口反応フラスコに入れ、混合した。混合物は攪拌下130℃まで加熱し、この温度で60分保持した。得られた反応生成物は水酸化ナトリウム粉末で中和し、その後短いビグレアウクスカラム(Vigreux column)を用いて真空蒸留を行った。その結果、次のような留分の蒸留物が得られた。

|         | 沸点       | 圧力     | 重量    |
|---------|----------|--------|-------|
| 留分 I:   | 100℃     | 2 mmHg | 90 g  |
| 留分 II:  | 100〜105℃ | 2 mmHg | 158 g |
| 留分 III: | 105〜150℃ | 1 mmHg | 8 g   |
| 残分:     | ---      | ---    | 171 g |

無色あるいは僅かに黄色の液体である留分IとIIを混合した。そし

とができる。鉱油や例えば塩素、硫酸、硝酸塩系添加剤やその類似物を用いた生態的(ecological)欠点は、塩素、硫酸、硝酸塩系物質を含まない成分を用いることで回避できるという事実と同様に、本発明による成分の生分解性によって回避することができる。

さらに、本発明による成分を用いることによって得られる利点は、改良された優れた潤滑性や優れた熱的安定性そして多くの有機媒体に対する優れた溶解性を有することである。

本発明になる成分は、米国特許4,405,471やヨーロッパ特許出願89 913 158,5に開示されている組成物に添加剤として役立てることができる。あるいは該組成物に含まれている成分を置き換えることができる。例えば、上記米国特許の実施例8〜14や上記ヨーロッパ特許出願の実施例8〜12に記載されている潤滑剤の一部分を形成しているエステルは、それを全体的におよび/または部分的に、さきに述べたアルコキシ化1,3-ジオキサソールアルコールのような1,3-ジオキサソールアルコールおよび/またはその誘導体の1種またはそれ以上と、1種またはそれ以上の適当な酸とから得たエステルによって置き換えることができ、このエステルは適当なアミン等で中和したものである。

本発明の幾つかの好ましい具体例が開示されている下記の実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1：本発明で最終あるいは中間生成物として用いた5-エチル-1,3-ジオキサソール-5-メタノールの調製。

実施例2および3：本発明で最終あるいは中間生成物として用いた5-エチル-1,3-ジオキサソール-5-メタノールのモノエステルの調製。

て分析の結果、留分IとIIは次の特性を有する5-エチル-1,3-ジオキサソール-5-メタノールであると決定した。

|         |                         |
|---------|-------------------------|
| 含有量     | 98%以上                   |
| 水分含有量   | 0.05%以下                 |
| 灰分含有量   | 0.5%以下                  |
| 粘度(23℃) | ≒80 mPa s               |
| 密度(23℃) | ≒1.09 g/cm <sup>3</sup> |

#### 実施例2

5-エチル-1,3-ジオキサソール-5-メタノール(実施例1で得たもの)1.70モル、オレイン酸(エディナール(Eldinor)T105,ヘンケル社(Henkel KGaA)、ドイツ国)1.615モル、トリスノニルフェニル亜硝酸塩(酸化防止剤)3.5gとキシレン(共沸溶媒)21gを真空送入口、攪拌機、水トラップ(ディーン・スターク、Dean-Stark)を備えた冷却管を装備した4つ口反応フラスコに入れ、混合した。

温度を120℃に上げ、その後亜鉛粉末(エステル化触媒)1.4gを加えた。反応混合物の温度を230℃まで上げ、そして2mg KOH/gより少ない酸価が得られるまで維持した。その後、残っているキシレンを15 mmHgの真空下で蒸発させた。その結果、得られた生成物は室温まで冷却し、濾過助剤(セライト、Celite)を少量の2%加え、それから生成物は有機亜鉛化合物を除去するために濾過した。

得られた5-エチル-1,3-ジオキサソール-5-メタノールとオレイン酸のモノエステルは次のような性質を示した。

酸価: 1.9 mg KOH/g

ヒドロキシル価: 7 mg KOH/g  
 粘度 (23℃): 47 mPas  
 明度: 4~5 ガードナー

**実施例 3**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノール (実施例 1 で得たもの) 2.40 モル、カプリル化カプリン酸 (C<sub>8</sub>~C<sub>18</sub> 酸、カルシウム塩 アーバー (Karlshams AB)、スウェーデン国) 2.28 モル、トリスノニルフェニル亜燐酸塩 (酸化防止剤) 3.5 g、キシレン (共沸溶媒) 21 g およびエステル化触媒 (ファスカット (Fascatt) 4100、エムアンドティ ケミカルズ ビー、ブイ、(M&T Chemicals B. V.)、オランダ国) 0.7 g を置素送入管、攪拌機、水-トラップ (ディーン-スターク、Dean-Stark) を備えた冷却管を装備した 4 口反応フラスコに入れ、混合した。反応混合物の温度を 230℃ まで上げ、0.5 mg KOH/g より少ない酸価が得られるまで維持した。その後、残っているキシレンを 15 mmHg の真空下、180℃ の温度で蒸発させ、得られた生成物は室温まで冷却した。

得られた 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールとカプリル化カプリン酸とのモノエステルは、次のような性質を示した。

酸価: 0.3 mg KOH/g  
 ヒドロキシル価: 13 mg KOH/g  
 粘度 (23℃): 31 mPas  
 明度: 1~2 ガードナー

**実施例 4**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノール (実施例 1 で得

**実施例 5**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールを実施例 2 で得たモノエステルに置き換えて実施例 4 を繰り返し行った。

試料 1: 市販の切削油剤である。

試料 2: モノエステル調製した切削油剤である。

次のような結果が得られた。

**等級**

試料 1: 3  
 試料 2: 4

上記の等級は、他の含有成分を何ら変更せずに、オレイン酸と 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールとのモノエステルを少量加えることによって潤滑性の増大に好結果が得られることを示している。

**実施例 6**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールを実施例 3 で得たモノエステルに置き換えて実施例 4 を繰り返し行った。

試料 1: 市販の切削油剤である。

試料 2: モノエステル調製した切削油剤である。

次のような結果が得られた。

**等級**

試料 1: 3  
 試料 2: 4

上記の等級は、他の含有成分を何ら変更せずに、カプリル化カプリン酸と 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールとのモノエステルを少量加えることによって潤滑性の増大に好結果が得られるこ

たもの) 1.5 重量% を 23 重量% の鉱油を含有している鉱油をベースとした市販の切削油剤 (ペラルブ (Peralub) 8000、ペルストルブ アーバー (Perstorp AB)、スウェーデン国) に加えた。

2 種の切削油剤、即ち市販品 (試料 1) と 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノール調製品 (試料 2) を実用に供しうる濃度である 5 重量% まで水で希釈した。

2 種の切削油剤はアルミニウムに対するタッピングに用いて評価した。

ねじ切り工具 (タップ) に付着するアルミニウムの量は、視覚によって決めることとし、その結果は潤滑性を等級付けするための基準として用いた。

等級付けは 1~5 とし、その中で、

1 は、貧な潤滑性-ねじ切り工具に多量のアルミニウムが付着している。

5 は、優れた潤滑性-ねじ切り工具に僅かのアルミニウムが付着しているかあるいは付着していない。

とした。

次のような結果が得られた。

**等級**

試料 1: 3  
 試料 2: 5

上記の等級は、他の含有成分を何ら変更せずに、5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールを少量加えることによって大幅に潤滑性が増大する結果を示している。

とを示している。

**実施例 7**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノール (実施例 1 で得たもの) 1.5 重量% を市販の鉱油 (ニフレックス (Nylflex) 810、ニネス ペトロリウム アーバー (Nynas Petroleum AB)、スウェーデン国) に加えた。2 種の試料における比表面積は、1975 年 6 月 6 日に発行されたドイツのファウアーエス研究誌 (VKIS Arbeitsblatt) の記載に従って決定した。

高い比表面積は、ねじ切り工具、ドリル、切断機等の装置の摩耗の減少とともに高い潤滑性を示している。

試料 1: 市販の鉱油である。

試料 2: 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノール調製した鉱油である。

次のような結果が得られた。

**比表面積**

試料 1: 10 N/mm<sup>2</sup>  
 試料 2: 20 N/mm<sup>2</sup>

上記の結果は、鉱油に 5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールを少量加えることによって、その潤滑性が大きく増大することを端的に示している。

**実施例 8**

5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-メタノールを実施例 2 で得たモノエステルに置き換えて実施例 7 を繰り返し行った。

試料 1: 市販の鉱油である。

試験2:モノエステル調製した鉱油である。

次のような結果が得られた。

**比較面圧**

試験1: 10 N/mm<sup>2</sup>

試験2: 25 N/mm<sup>2</sup>

上記の結果は、鉱油にオレイン酸と5-エチル-1, 3-ジオキサシ-5-メタノールとのモノエステルを少量加えることによってその潤滑性が大きく増大することを端的に示している。

**実施例9**

鉱油をベースとした市販の離型剤(ラソール(Lasol) M100、ビグケミー ノル アー ベー(Byggekemil No 1 AB)、スウェーデン国)を、本発明の下記2種の具体例のものを  
試験1: 5-エチル-1, 3-ジオキサシ-5-メタノール(実施例1で得たもの)40gと水60gの混合物。  
試験2: カプリル化カプリン酸と5-エチル-1, 3-ジオキサシ-5-メタノールとのモノエステル(実施例3で得たもの)

と次のような方法に従って比較して評価した。

立方体形をした鋼製の内面に離型剤を噴霧し、その型の中で標準ポルトランドセメントを含んでいる普通のコンクリート立方体を注型した。この立方体を24時間後、型からはずし、型の内側に残留付着しているコンクリートに関して外観検査を行った。コンクリート立方体については、表面粗さ、硬さおよび膨れに関して外観検査を行った。

付着しているコンクリートの量およびコンクリート立方体の表面外観は、離型剤を等級付けるために基準となるものである。表面は、膨れがなく、平滑で硬くあるべきであり、一方、型の内側はコンクリー

トの付着があってはならない。

用いた等級1~3において、1は不可、3は可を示している。

次のような結果が得られた。

**等級**

市販離型剤: 3

試験1: 3

試験2: 3

上記の結果は、工学的性質を低下させることなく、鉱油をベースとした離型剤を、本発明になる環境的により適当な成分で置き換えることができることを示している。

| 国際調査報告   |  | International application No. |
|--|--|-------------------------------|
|  |  | PCT/SE 93/00446               |
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |                               |
| IPC: C10H 105/10, C10H 120/20 // C10H 40:36<br>According to International Patent Classification (IPC) as to main class and subclass and IPC  |  |                               |
| <b>B. FIELD SEARCHED</b>   |  |                               |
| International classification searched (subclasses) according to classification symbols   |  |                               |
| IPC: C10H  |  |                               |
| Documents searched under the main class and subclasses to the extent that such documents are included in the field searched  |  |                               |
| SE, DK, FI, NO classes as above  |  |                               |
| Documents have been searched during the international search (name of date, time and, where practicable, search terms used)  |  |                               |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |  |                               |
| Category   | Class of document, with indication, where appropriate, of the relevant passage | Reference to claim No.        |
| A  | WO, A1, 8805071 (THE LUBRIZOL CORPORATION),<br>14 July 1988 (14.07.88)         | 1                             |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |                               |
| 1. In case of cooperation of other inventors:<br>"a" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"b" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"c" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"d" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"e" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance     |  |                               |
| 2. In case of non-cooperation of other inventors:<br>"a" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"b" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"c" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"d" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance<br>"e" documents relating to the present state of the art which is not considered to be of sufficient importance |  |                               |
| Date of the second publication of the international search report  |  |                               |
| 24 -09- 1993   |  |                               |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Swedish Patent Office<br>Box 5055 S-102 42 STOCKHOLM<br>Fax: +46 8 556 02 86   |  |                               |
| Authorized officer<br>Jack Hedlund<br>Telephone No. +46 8 782 35 00  |  |                               |

| 国際調査報告                                  |                     | International application No.   |
|---|---------------------|---|
|   |                     | PCT/SE 93/00446   |
| Filed document<br>and in English report | Publication<br>date | 7 main family<br>members  |
| WO-A1- 8805071                          | 14/07/88            | AU-B- 606924<br>ALP-A- 1340088<br>DE-A- 3774123<br>EP-A, B- 0295298<br>SE-T3- 0295298 |
|   |                     | 21/02/91<br>27/07/88<br>28/11/91<br>21/12/88  |



フロントページの続き

| (51) Int. Cl. 8  | 識別記号 | 庁内整理番号   | F I |
|------------------|------|----------|-----|
| C 1 0 M 129/20   |      | 9450 -4H |     |
| 129/24           |      | 9450 -4H |     |
| 129/42           |      | 9450 -4H |     |
| 129/93           |      | 9450 -4H |     |
| 133/16           |      | 9450 -4H |     |
| 133/56           |      | 9450 -4H |     |
| // C 1 0 N 40:36 |      |          |     |

(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, CA, CH, CZ, DE, DK, ES, FI, GB, HU, J P, KP, KR, LK, LU, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, US

(72) 発明者 ヨハンソン, マーツ  
スエーデン国 エス-224 71 ルンド  
ウアーダベージェン 52・セー